CONTAMINACION POR PLOMO, CADMIO Y MERCURIO EN AGUAS Y SEDIMENTOS DEL RIO GUADALQUIVIR

G. ZURERA COSANO, F. RINCON LEON, L.M. POLO VILLAR, M. JODRAL VILLAREJO, R. JORDANO SALINAS y R. POZO LORA

Departamento de Bromatología y Tecnología de los Alimentos. Facultad de Veterinaria. Universidad de Córdoba. Avda. Medina Azahara, 9. 14005 Córdoba.

Palabras clave: Metales pesados, aguas, sedimentos, río Guadalquivir.

SUMMARY

LEAD, CADMIUM AND MERCURY CONTAMINATION IN GUADALQUIVIR RIVER

Key words: Heavy metals, water, sediment, Guadalquivir River.

Heavy metals (Pb, Cd and Hg) were determined in water and sediment samples collected from the Guadalquivir River (Spain). The water samples were analysed by flame atomic absorption spectrophotometry (AAS) after ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) and methyl isobutyl ketone (MIBK) chelation extraction preconcentration for Pb and Cd, and cold vapor atomic absorption spectrophotometry (CVAAS) for Hg.

The low levels of contamination found in general pointed initially to the sole existence of natural sources of contamination but a study of the results seems to indicate the presence of localized areas of industrial and/or urban contamination. The differentiation of natural and anthropogenic contamination in the Guadalquivir River is discussed.

INTRODUCCION

El uso de indicadores biológicos para el seguimiento de la acumulación y toxicidad ha sido utilizado para estimar el grado de contaminación ambiental por metales pesados en sistemas fluviales específicos (SORENTINO, 1974; PENA y ALBERTO, 1984; RINCON et al., 1986). Sin embargo se han puesto de manifiesto grandes variaciones en las concentraciones de metales pesados en los sistemas biológicos ya señalados (BACHE et al., 1971; SCOTT, 1974; RICHINS and RISSER, 1975; KUDO, 1976; HILDEBRAND et al., 1980). Estas variaciones naturales aumentan la dificultad de comparación entre similares sistemas biológicos de diferentes sistemas fluviales (BULL et al., 1981; RINCON et al., 1987).

El objetivo del presente trabajo es obtener información sobre el nivel de contaminación por plomo, cadmio y mercurio en el río Guadalquivir.

DESCRIPCION DE LA ZONA DE ESTUDIO.

La cuenca hidrográfica del río Guadalquivir está enmarcada dentro de la región andaluza (España). Esta región posee, en líneas generales, un escaso nivel de industrialización. No obstante, tradicionalmente se han

IV CONGRESO ESPAÑOL DE LIMNOLOGIA

Actas : 307-314

considerado determinados focos de contaminación antropogénica por metales pesados. Así por ejemplo, en la margen derecha del río (Figura 1) se encuentra Almadén, con las minas más importantes del mundo del cinabrio; Linares y la Carolina, y Aznalcollar, que desarrollan una actividad minera con extracciones de galena y pirita. Por otra parte una importante industria papelera vierte sus efluentes al río en Mengíbar. Consideraciones aparte merecen los dos núcleos urbanos más importantes, situados en las márgenes del río, como son Córdoba y Sevilla.

Fig.1.- Localización geográfica de los puntos de muestreo (1 a 9).

Próximo a la cabecera del río y situado en la falda de la Sierra de Cazorla se encuentra Mogón, primer punto de muestreo, cuyo nivel de trazas de metales encontrados la hemos considerado como línea base, ya que esta zona está libre de la influencia de alguna posible fuente de contaminación de origen antropogénico de importancia.

MATERIAL Y METODOS

Material.

Para la recogida de muestras, el curso del río fué dividido en nueve puntos de muestreo (Figura 1): Mogón (1), Mengíbar (2), Andújar (3), Villa del Río (4), Córdoba (5), Posadas (6), Lora del Río (7), Coria del Río (8) y Sanlúcar de Barrameda (9).

Las muestras de aguas y sedimentos fueron recogidas en los meses de Octubre-83, Diciembre-83, Marzo-84, Abril-84 y Junio-84. Todas las muestras fueron recogidas en botes de polietileno y llevadas al laboratorio en

recipientes aislados térmicamente.

Todas las muestras fueron recogidas a 2-3 metros de la orilla; las aguas, superficialmente, y los sedimentos con la ayuda de una draga de muestreo tipo Van Veen.

Cada muestra fué tomada y analizada por triplicado, de manera que se realizaron un total de 135 análisis de cada uno de los metales objeto de estudio, en cada uno de los sustratos investigados (agua y sedimentos).

Todas las determinaciones se hicieron por E.A.A. utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 2380 acoplado, en el caso del mercurio, el sistema MHS-10 de Perkin-Elmer.

1) Determinación de plomo y cadmio en aguas.

Las determinaciones se hicieron siguiendo la técnica descrita por TESSIER et al. (1979) mediante quelación-extracción utilizando amonio pirrolidina ditiocarbamato (APDC) y utilizando para la extracción y concentración el solvente metil isobutil cetona (MIBK).

Las lecturas se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica con llama a unas longitudes de onda de 283.3 nm para el plomo y de 228.8 nm para el caso del cadmio.

Los límites de detección obtenidos fueron de 1.62 y 0.16 ng/ml para el Pb y Cd, respectivamente.

2) Determinación de plomo y cadmio en sedimentos.

Las muestras de sedimentos recogidas fueron congeladas hasta su análisis. Las determinaciones de Pb y Cd se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica con llama siguiendo el método descrito por WATLING and EMERSON (1981), previa descongelación de la muestra a 4 °C durante 24 horas, su posterior desecación a temperatura ambiente y tamizado a través de una malla de nylon de 1 mm de poro.

3) Determinación de mercurio en aguas.

Las muestras (250 ml) fueron acidificadas con 10 ml de una solución de ácido nítrico y agua desionizada al 1:1 y almacenadas en botes de polietileno a 4 °C hasta su análisis. Para la determinación se tomaron alícuotas de 10 ml de muestra.

Las determinaciones se hicieron siguiendo la técnica descrita por HATCH y OTT (1963) modificada posteriormente por ARMSTRONG y UTHER (1971), adaptadas al sistema generador de hidruros MHS-10 de Perkin-Elmer utilizando como agente reductor NaBH_4 al 3 % w/v en una solución de NaOH al 1 % w/v. La longitud de onda utilizada fué de 253.7 nm. El límite de detección obtenido fué de 0.19 ng/ml.

4) Determinación de mercurio en sedimentos.

Las muestras fueron acidificadas con una solución de ácido nítrico/agua desionizada al 1:1 hasta conseguir un valor de pH próximo a 4 y almacenadas en botes de polietileno a 4 °C hasta su análisis. Para las determinaciones se siguió la técnica descrita por RICHINS y RISSER (1975) adaptada a las condiciones de reducción del sistema MHS-10 de Perkin-Elmer, previa desecación de la muestra a 50 °C durante 15 horas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Un resumen de los resultados obtenidos se recoge en la Tabla 1.

El nivel de plomo más elevado en sedimentos fué detectado en Córdoba (punto de muestreo 5) durante el muestreo realizado en Octubre-83, alcanzando un valor de 154 ug/g. Este punto de muestreo presentó también el valor medio más alto, lo que hace suponer que el principal tipo de contaminación plúmbica es industrial y/o urbana, ya que ningún punto de muestreo situado más arriba en el cauce del río (zona donde se desarrolla alguna actividad minera) presenta unos valores de plomo más altos en sedimentos. Para YIN y FUNG (1981) el nivel de plomo en sedimentos es uno de los índices más directos de la actividad del hombre. En el agua, este metal presenta el segundo nivel medio más elevado en Córdoba (5), si bien no se encontró una correlación estadísticamente significativa entre los contenidos de plomo en aguas y sedimentos. Este mismo hecho fué registrado en el caso de los otros metales y supone que los niveles encontrados en aguas, no sólo dependen del nivel existente en sedimentos sino que además existe otra fuente de aporte de metales al agua. Inicialmente este hecho puede ser considerado como un indicio de aporte antropogénico de los metales pesados estudiados al río.

El nivel de cadmio, tanto en aguas como en sedimentos, apenas sufre variaciones importantes entre los puntos de muestreo (Tabla 1). Los bajos niveles encontrados, unidos a la existencia de correlaciones altamente significativas entre Pb y Cd (Tabla 2), nos inducen a pensar en la existencia, de una fuente común de contaminación por Pb y Cd, bien de origen natural o de origen antropogénico.

El nivel más alto de mercurio en sedimentos se ha encontrado en Mengíbar (punto de muestreo 2). En el caso del agua sólo hemos encontrado niveles superiores al límite de detección presisamente en Mengíbar (2) y en el punto de muestreo que le sigue inmediatamente (3) aunque en este último con enormes variaciones entre muestreos ($SD = 0.39$) en comparación con el punto anterior ($SD = 0.03$) (Tabla 1). Estos niveles consideramos que son debidos a la existencia de un foco de contaminación por mercurio en este punto de muestreo, debido a la actividad desarrollada por la industria papelera ubicada en Mengíbar.

Estos resultados, junto a la falta de correlaciones entre los niveles de estos dos metales en aguas y en sedimentos, nos inducen a pensar que los niveles obtenidos en aguas, reflejan el grado de contaminación momentánea, según puede desprenderse de las grandes variaciones encontradas entre muestreos diferentes en cada punto, mientras que los niveles obtenidos en sedimentos reflejan la contaminación mantenida en el tiempo. Por otra parte los ríos con un caudal muy variable, como es el caso del río Guadalquivir, plantean grandes oscilaciones en los niveles de contaminación de metales traza (Mc DUFFIE et al., 1978). Según MATHIS y CUMMINGS (1973) los metales contenidos en los vertidos industriales tienden a acumularse en el sedimento. Por esta razón, a diferencia del agua, los niveles encontrados en sedimentos dan una mejor información sobre el grado de contaminación mantenido en el tiempo.

En la tabla 2 se muestran las correlaciones obtenidas entre los metales investigados en aguas y sedimentos. Estas correlaciones son significativas en los niveles obtenidos en sedimentos, y sólo para Pb y Cd en el caso del agua.

Tabla 1. Resumen de los resultados obtenidos ($\bar{x} \pm SD$) en cada punto de muestreo.
(Summary of the results obtained ($\bar{x} \pm SD$) at each sampling station).

Punto de muestreo	aguas (ug/l)			sedimentos (ug/g)		
	Pb	Cd	Hg	Pb	Cd	Hg
Mogón (1)	0.94 ± 0.74	0.24 ± 0.15	$<0.19^a$	14.36 ± 1.15	0.62 ± 0.07	0.061 ± 0.032
Mengíbar (2)	1.97 ± 1.55	0.42 ± 0.23	0.20 ± 0.03	22.05 ± 8.09	0.70 ± 0.16	0.237 ± 0.181
Andújar (3)	2.22 ± 1.67	0.35 ± 0.12	0.39 ± 0.39	22.54 ± 16.23	0.58 ± 0.83	0.147 ± 0.038
Villa del Río (4)	2.27 ± 1.67	0.32 ± 0.07	$<0.19^a$	18.55 ± 4.77	0.54 ± 0.12	0.079 ± 0.035
Córdoba (5)	2.30 ± 1.56	0.49 ± 0.13	<0.19	52.68 ± 52.51	0.52 ± 0.48	0.109 ± 0.051
Posadas (6)	1.93 ± 1.36	0.29 ± 0.15	<0.19	19.57 ± 2.64	0.67 ± 0.13	0.134 ± 0.068
Lora del Río (7)	2.57 ± 1.69	0.29 ± 0.18	<0.19	18.04 ± 2.19	0.49 ± 0.07	0.072 ± 0.021
Coria del Río (8)	2.04 ± 1.03	0.28 ± 0.11	<0.19	20.74 ± 5.03	0.52 ± 0.10	0.135 ± 0.024
Sanlúcar de Barrameda (9)	1.41 ± 0.65	0.68 ± 0.37	<0.19	20.58 ± 2.93	0.56 ± 0.12	0.095 ± 0.057

^a Límite de detección.

Para YIM y FUNG (1981) las correlaciones significativas en sedimentos son interpretadas como un indicio de la descarga de los metales correlacionados a través de efluentes urbanos o industriales. Para HALLBERG (1979) la obtención de una intensa correlación positiva entre dos o más metales es, probablemente, el resultado de una fuente común de contaminación. En este sentido hemos de tener en cuenta que la utilización, en agricultura intensiva, de ciertos fertilizantes y pesticidas conteniendo metales pesados, se considera (WONG, 1985) como una de las fuentes de contaminación ambiental más importantes por estos metales. Esta utilización puede suponer una fuente común de Pb y Cd lo que podría explicar las correlaciones obtenidas entre estos dos metales investigados (Tabla 2).

Por el contrario WATLING y EMERSON (1981) no encuentran una correlación significativa entre el contenido de Pb y Cd en sedimentos a pesar de existir una contaminación industrial y urbana. Para estos autores, esto es debido a la existencia de una fuente industrial de contaminación de Pb de una intensidad considerable e independiente por lo tanto, de las posibles fuentes de contaminación por Cd, ya que la razón Pb/Cd es extraordinariamente alta (213.18).

Tabla 2. Correlaciones entre los tres metales en sedimentos (ug/g) y agua (ug/l). B = coeficiente de regresión, A = ordenada en el origen, n = número de muestras, y r = coeficiente de correlación (* correlación significativa para $p = 0.05$, *** significativo para $p = 0.001$ y ns no significativo).

(Correlations between the 3 metals in sediments (ug/g) and waters (ug/l). B = regression coefficient (n.s. non-significant correlation, *** significant for $p = 0.001$, and * for $p = 0.05$).

	B	A	r	n
sedimentos				
Pb/Cd	5.426×10^{-3}	0.461	0.387 ***	135
Pb/Hg	2.204×10^{-3}	0.083	0.228 *	135
Cd/Hg	0.194	0.017	0.365 ***	135
aguas				
Pb/Cd	0.147	0.134	0.588 ***	134
Pb/Hg	-	-	0.121 (n.s.)	135
Cd/Hg	-	-	0.082 (n.s.)	134

Si consideramos los resultados encontrados en Mogón (1) como línea base, podemos observar que la contaminación antropogénica existente (niveles por encima de los obtenidos en este punto) está claramente diferenciada si consideramos que la contaminación natural existente a lo largo de la cuenca hidrográfica no sufre variaciones de importancia en cada uno de los puntos de muestreo. Este hecho solamente no es observable en los niveles de Cd en sedimentos, sin embargo las diferencias entre el nivel medio de Cd en el punto de referencia (1) y los que están por debajo de este, no son estadísticamente significativos ($t = 1.71$ para (2)/(1) y $t = 1.28$ para (6)/(1)).

Por otra parte, las dos ciudades principales situadas en las márgenes del río, Córdoba y Sevilla (Figura 1) (con aproximadamente 300.000 y 750.000 habitantes respectivamente), pueden ser consideradas como los principales focos de contaminación industrial y/o urbana de Pb y Cd. En el caso del Hg, no parece existir una fuente de contaminación importante con independencia de la industria papelera de Mengíbar (2). Incluso los bajos niveles encontrados en sedimentos, en comparación con los encontrados por otros autores garantizan la inexistencia de restos de efluentes procedentes de Almadén (Figura 1).

En resumen, los bajos niveles de contaminación por Pb, Cd y Hg encontrados en aguas y sedimentos, junto con las correlaciones estadísticas encontradas entre los metales encontrados en sedimentos, permiten concluir la existencia de una incipiente contaminación industrial y/o urbana en la cuenca hidrográfica del río Guadalquivir.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de la Srta. Gloria Fernández Marín, Ayudante de Investigación del C.S.I.C.

Este trabajo es parte del Proyecto de Investigación nº 33021, financiado por el C.S.I.C.

BIBLIOGRAFIA

- ARMSTRONG, F.A.J., and J. F. UTHE. 1971. Semiautomated determination of mercury in animal tissue. *At. Absorp. Newsl.*, 10: 101-103.
- BACHE, C.A., W. H. GUTTENMANN and D. J. LISK. 1971. Residues of total mercury and methylmercuric salts in lake trout as a function of age. *Science*, 172: 951-952.
- BULL, K., A. DEARSLEY, and M. INSKIP. 1981. Growth and mercury content of roach (*Rutilus rutilus*, L.), perch (*Perca fluviatilis*, L.) and pike *Esox Lucis*, L.) Living in Sewage effluent. *Environ. Pollut. Ser. A.*, 25: 229-240.
- CROS MIGUEL, LL. y J. GARCIA REY. 1980. Contenido en mercurio de los sedimentos marinos cercanos a la desembocadura del río Besòs y de un colector de aguas residuales de Barcelona. *Inv. Pesq.*, 44: 331-336.
- HALLBERG, R. 1979. Heavy metals in the sediments of the Gulf of Botnia. *Ambio*, 8: 265-269.
- HILDEBRAND, S., S. JANZEN, J. HUCKABEE, J. SOLOMON, F. DIAZ, and K. D. KUMAR. 1980. Distribution of mercury in the environment at Almaden, Spain. *Environmental Sciences Division*, Publ. Nº 1570.

- KUDO, A. 1976. Mercury transfer from bed sediments to freshwater fish. J. Environ. Qual., 5: 427-430.
- KUDO, A., S. MIYAHARA, and D. R. MILLER. 1980. Movement of mercury from Minamata bay into Yatsushir Sea. Prog. Wat. Tech., 12: 509-524.
- KUDO, A., H. NAGASE, and Y. OSE. 1982. Proportion of methylmercury to the total amount of mercury in rivers waters in Canadian and Japan. Water Res., 16: 1011-1015.
- MATHIS, B., and T. CUMMINGS. 1973. Selected metals in sediments, waters, and biota in the Illinois river. J. W. P. C. F., 45: 1573-1577.
- McDUFFIE, B., I. EL-BARBAY, G. J. HOLLID, and R. D. TIBERIO. 1978. Heavy metals in Susquehanna river bottom sediments-superficial concentrations, urban impacts, and transport mechanisms. p. 467-469. In O. Hutzinger et al. (ed.) Aquatic Pollutants: Transformation and Biological Effects. Pergamon Press.
- MUDROCH, A., and J. A. CAPOBIANCO. 1980. Impact of past mining activities on aquatic sediments in Moira river basin Ontario. J. Great Lakes Res., 6: 121-128.
- PENA, J. y L. ALBERTO. 1984. Distribución del mercurio en peces lagunares del delta del Ebro. Rev. Toxicol., 1: 103-116.
- RICHINS, R. T., and A. C. RISSER. 1975. Total mercury in water, sediment, and selected aquatic organisms, Carson river, Nev-1972. Pestic. Monit J., 9: 44-54.
- RINCON, F., G. ZURERA, and R. POZO. 1986 Mercury contamination in Guadalquivir river marshes using samarugo (Valencia hiapanica) as biological indicator. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 37: 253-257.
- RINCON, F., G. ZURERA, and R. POZO. 1987. Size and mercury concentration relationship as contamination index. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 38 (3) En prensa.
- SCOTT, D. P. 1974. Mercury concentration of white muscle in relation to age, growth and condition in four species of fishes Clay lake, Ontario. J. Fish. Res. Bd. Can., 31: 1723-1729.
- SORENTINO, C. 1979. Mercury in marine and freshwater fish if Papua New Guinea. Aust. J. Mar. Freshwater Res., 30: 617-623.
- WATLING, R. J., and W. D. EMERSON. 1981. A preliminary pollution survey of the Paperkuils river, Port Elizabeth. Water SA, 7: 211-215.
- WONG, M. H. 1985. Heavy metal contamination of soils and crops from auto graffic, sewage studge, pig manuel and chemical fertilizer. Agric. Ecosystems Environ., 13: 139-149.
- YIM, W. S., and K. W. FUNG. 1981. Heavy metals in marine sediments of Hong Kong. Hong Kong Engineer, 9: 33-34.